

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3926667 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 26 667.2  
㉔ Anmeldetag: 11. 8. 89  
㉕ Offenlegungstag: 15. 2. 90

㉖ Int. Cl. 5:  
**G 03 F 7/004**  
C 08 F 2/50  
// G 03 F 7/035, 7/09,  
7/11

DE 3926667 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
11.08.88 JP 200605/88

⑦1 Anmelder:  
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,  
Kanagawa, JP

⑦4 Vertreter:  
Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,  
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000  
München

⑦2 Erfinder:  
Fujikura, Sadao; Iwasaki, Masayuki; Maeda, Minoru;  
Wada, Minoru, Fujinomiya, Shizuoka, JP

⑤4 **Photopolymerisierbare Zusammensetzung**

Es wird eine photopolymerisierbare Zusammensetzung  
beschrieben, die enthält:  
ein thermoplastisches polymeres Bindemittel;  
eine nicht-gasförmige ethylenisch ungesättigte Verbin-  
dung;  
ein Photopolymerisationsinitiatorsystem, umfassend 4,4'-  
Bis(dialkylamino)benzophenon, aromatisches Keton und  
Lophindimer;  
eine organische Halogenverbindung; und  
einen Leukofarbstoff.

DE 3926667 A1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die Photopolymerisationsinitiatorsysteme in einer neuen Kombination enthält. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die für die Verwendung in lithographischen Druckplatten, Kunststoff-Kopierpreßdruckplatten und als Photoresiste oder Photomasken zur Herstellung von Druckgrundlagen mit einer hohen Empfindlichkeit, einer hohen Auflösungskraft und einer ausgezeichneten Effizienz beim Ausdrucken angepaßt sind und die zu ausgezeichneten Filmeigenschaften führen.

In jüngster Zeit besteht in der Elektronikindustrie das Bedürfnis nach einer Integrationserhöhung, was Photoresiste mit höherer Auflösungskraft erforderlich macht. Zusätzlich wird eine höhere Empfindlichkeit gefordert, um die für die einzelnen Produktionsstufen erforderliche Zeit zu verkürzen.

Untersuchungen bezüglich der Erhöhung der Empfindlichkeit von photopolymerisierbaren Zusammensetzungen werden häufig durchgeführt und als Ergebnis davon sind viele Photopolymerisationsinitiatoren (Systeme) vorgeschlagen worden. Zum Beispiel beschreiben die US-PS 24 48 828 Benzoinether, die US-PS 30 46 127 Anthrachinone, die JP-B-49-11 936 (entsprechend US-PS 36 61 588) Aminophenylketone und eine aktive Methylen- oder Amino-Verbindung, die US-PS 36 82 641 Michlers Ketone und Benzophenon, die JP-B-48-38 403 Benzophenon und 4-N,N-Diethylaminobenzophenon, die JP-B-45-37 377 und die JP-B-48-38 403 Michlers Ketone und Lophindimere, die JP-A-56-35 134 Lophindimere und photopolymerisierbare ungesättigte Monomere, die JP-A-59-78 339 ternäre Systeme aus 4-N,N-Dialkylaminobenzophenonen, Benzophenon und einer organischen Halogenverbindung, usw.

Zwar ist es richtig, daß diese Polymerisationsinitiatorsysteme die Empfindlichkeit und Auflösungskraft in gewissem Maße verbessern, jedoch ist das Ausmaß der Verbesserung immer noch nicht ausreichend, um den Anforderungen in jüngster Zeit gerecht zu werden. Zusätzlich führen sie zu einem "tenting-Film" mit einer nur unzureichenden Festigkeit nach der Bildung von durchgehenden Löchern gemäß den "tenting-Verfahren", wenn sie als trockene Filmresiste zur Verwendung nach der Herstellung von gedruckten Schalttafeln eingesetzt werden und demgemäß besteht die Gefahr, daß während der Entwicklung oder dem Ätzschrift ein Brechen des Films auftritt. Es ist bekannt, daß das Brechen eines Films während der Entwicklung oder dem Ätzen ein ernstes Problem verursachen kann, und zwar hinsichtlich des Leitungsversagens als Ergebnis der Auflösung des kupferplattierten Teils in dem durchgehenden Loch, der die Oberseite und die Rückseite leitend miteinander verbindet, mit der Ätzlösung.

Es ist deshalb ein Ziel der vorliegenden Erfindung eine photopolymerisierbare Zusammensetzung mit hoher Empfindlichkeit und hoher Auflösungskraft zur Verfügung zu stellen, die zu ausgezeichneter Filmeigenschaft führt.

Dieses und andere Ziele der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung klar erkennbar sein.

Als Ergebnis verschiedener Untersuchungen wurde eine photopolymerisierbare Zusammensetzung aufgefunden, die eine neue Kombination von Photopolymerisationsinitiatorsystemen enthält, mit denen die oben beschriebenen und andere Ziele der vorliegenden Erfindung erreicht werden können.

Mit anderen Worten, die obigen Ziele der vorliegenden Erfindung werden erreicht durch Verwendung einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die enthält:

- (1) ein thermoplastisches polymeres Bindemittel;
- (2) eine nicht-gasförmige ethylenisch ungesättigte Verbindung;
- (3) ein Photopolymerisationsinitiatorsystem aus 4,4'-Bis(dialkylamino)benzophenon, einem aromatischen Keton und einem Lophindimer;
- (4) eine organische Halogenverbindung; und
- (5) einen Leukofarbstoff.

Obwohl nicht vollkommen klar ist, warum mit der vorliegenden Zusammensetzung überragende Wirkungen erzielt werden können, könnte ein Grund dafür sein, daß die besagte Kombination die Effizienz der Photopolymerisationsreaktion der nicht-gasförmigen ethylenisch ungesättigten Verbindung merklich erhöht.

Als thermoplastisches polymeres Bindemittel, das in der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung verwendet wird, werden diejenigen aus der großen Vielzahl von synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen polymeren Substanzen ausgewählt, die die folgenden Anforderungen erfüllen. Die Kompatibilität des Bindemittels mit der nicht-gasförmigen ethylenisch ungesättigten Verbindung, dem Photopolymerisationsinitiatorsystem, der organischen Halogenverbindung und dem Leukofarbstoff muß so gut sein, daß keine Zerstörung (Abscheidung) des gemischten Zustands in den Produktionsschritten von der Herstellung einer Beschichtungslösung zu der Beschichtung und dem Trocknungsschritt und während der Lagerung der beschichteten Produkte verursacht wird. Das Bindemittel muß Eigenschaften aufweisen, die der beabsichtigten erfindungsgemäßen Verwendung angepaßt sind (z. B. muß es im Fall der Verwendung als Photoresist für das "tenting-Verfahren" Festigkeit, Streckfähigkeit, Abriebfestigkeit, chemische Beständigkeit usw. aufweisen) und das Molekulargewicht, die intermolekularen Kräfte, die Härte, die Erweichungstemperatur, die Kristallinität, die Dehnung beim Bruch usw. des Bindemittels sollten für die beabsichtigte Verwendung zufriedenstellend sein.

Konkrete Beispiele für Bindemittel schließen ein Homopolymere und Copolymere, wie z. B. chlorierte Polyolefine (z. B. chloriertes Polyethylen und chloriertes Polypropylen), Polyalkyl(meth)acrylate, (Beispiele für die Alkylgruppe sind Methyl, Ethyl und Butyl und ein Beispiel für Polyalkyl(meth)acrylate ist Polymethyl(meth)acrylate), Copolymere von (Meth)acrylsäure und Alkyl(meth)acrylat, Poly(meth)acrylsäure, Copolymere von Alkyl(meth)acrylat, (Beispiele für die Alkylgruppe sind die oben erwähnten) und wenigstens einem Monomeren,

wie z. B. Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, Butadien, etc., Polyvinylchlorid, Copolymere von Vinylchlorid und Acrylnitril, Polyvinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid und Acrylnitril, Copolymere von Vinylacetat und Vinylchlorid, Polyacrylnitril, Copolymere von Acrylnitril und Styrol, Copolymere von Acrylnitril, Butadien und Styrol, Copolymere von Styrol und ungesättigten zweibasigen Säureanhydriden, wie z. B. Maleinsäureanhydrid, Polyvinylbutyral, Styrol-Butadien-Kautschuk, chlorierten Kautschuk, cyclisierten Kautschuk, Acetylcellulose und dergleichen. 5

Bei den Copolymeren können die Gehaltsverhältnisse der Monomerbestandteile in weitem Rahmen variiert werden, aber im allgemeinen ist jedes Comonomere in einer Menge von vorzugsweise 5 Molprozent oder darüber vorhanden. Andere Polymere als die soeben beschriebenen können erfindungsgemäß ebenfalls als Bindemittel eingesetzt werden, zumindest solange sie die obigen Anforderungen erfüllen. 10

Von den oben beschriebenen Polymeren sind diejenigen, die erfindungsgemäß bevorzugt als Bindemittel eingesetzt werden, chloriertes Polyethylen, chloriertes Polypropylen, Polymethylmethacrylat, Methylmethacrylat-Acrylnitril-Copolymer (molarer Gehalt an Methylmethacrylat 20 bis 80%), Vinylchlorid-Acrylnitril-Copolymer (molarer Gehalt an Vinylchlorid 20 bis 80%), Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Copolymer (molarer Gehalt an Vinylidenchlorid: 20 bis 80%), Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und die Bindemittel, die beschrieben sind in JP-A-60-258 539 Methylmethacrylat/Methacrylsäure/2-Ethylhexylmethacrylat/Benzylmethacrylat-Copolymeres als Bindemittel), JP-B-54-34 327 (entsprechend US-PS 38 04 631; z. B. ternäres Methylmethacrylat/2-Ethylhexylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymer als Bindemittel), JP-B-55-38 961 (Styrol/Mono-n-butylmaleat-Copolymer als Bindemittel), JP-B-54-25 957 (z. B. ein quaternäres Styrol/Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymer als Bindemittel), JP-A-52 99 810 (entsprechend US-PS 41 39 391; z. B. ein Benzylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymer als Bindemittel), JP-B-58 12 577 (z. B. ein Acrylnitril/2-Ethylhexylmethacrylat/Methacrylsäure-Terpolymer als Bindemittel) und JP-B-55-6210 (z. B. ein Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Acrylsäure-Terpolymer und ein Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymer, das teilweise mit Isopropanol verestert wurde, als Bindemittel). Unter diesen ist das quaternäre Methylmethacrylat/Methacrylsäure/2-Ethylhexylmethacrylat/Benzylmethacrylat-Copolymer ein besonders bevorzugtes Bindemittel. 25

Diese Bindemittel können unabhängig voneinander eingesetzt werden oder es kommen zwei oder mehr Polymere, die ausreichend kompatibel miteinander sind, so daß keine Ausscheidung im gemischten Zustand in den Stufen der Herstellung der Beschichtungslösung über die Beschichtung und Trocknung und während der Lagerung der beschichteten Produkte verursacht wird, in einem geeigneten Mischungsverhältnis zur Verwendung als Bindemittel zum Einsatz. 30

Das Molekulargewicht der hochmolekularen Substanz, die als Bindemittel verwendet werden soll, kann über einen weiten Bereich variieren, abhängig von der Art des Polymeren und der beabsichtigten Verwendung, aber im allgemeinen werden Polymere mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 2 000 000, und insbesondere 50 000 bis 1 000 000, erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt.

Die Menge an Bindemittel liegt im Bereich von 5 bis 95, vorzugsweise 40 bis 80 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung. 35

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Verbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die wenigstens zwei endständige ungesättigte Gruppen aufweisen und durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung (z. B. ultraviolettem Licht usw.) photopolymerisiert werden können. Im folgenden werden sie abgekürzt als polyfunktionelle Monomere bezeichnet. 40

Konkrete Beispiele für die Verbindungen sind die folgenden Verbindungen, die z. B. in der JP-B-35-5093, der JP-B-35-14 719 und der JP-B-44-28 727 beschrieben sind.

Zuerst wird, als Acrylsäureester und Methacrylsäureester, auf die Polyacrylate und Polymethacrylate von mehrwertigen Alkoholen näher eingegangen (der Ausdruck "poly", wie er hier verwendet wird, bedeutet "di- oder mehr"). Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol, Polycyclohexenoxid, Polystyroloxid, Polycyclobutan, Polytetrahydrofuran, Cyclohexandiol, Xylylendiol, Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)benzol, Glycerin, Diglycerin, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Trimethylethan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbitan, Sorbit, Butandiol, Butantriol, 2-Buten-1,4-diol, 2-n-Butyl-2-ethylpropandiol, 2-Butan-1,4-diol, 3-Chlor-1,2-propandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 3-Cyclohexen-1,1-dimethanol, Decalindiol, 2,3-Dibrom-2-buten-1,4-diol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, 1,5-Dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2,2-Diphenyl-1,3-propandiol, Dodecandiol, Meso-erythrit, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-methyl-1,3-propandiol, Heptandiol, Hexandiol 3-Hexen-2,5-diol, Hydroxybenzylalkohol, Hydroxyethylresorcin, 2-Methyl-1,4-butandiol, 2-Methyl-2,4-pentandiol, Nonandiol, Octandiol, Pentandiol, 1-Phenyl-1,2-ethandiol, Propandiol, 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiol, 2,3,5,6-Tetramethyl-p-xylo- $\alpha,\alpha'$ -diol 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-butandiol, 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-buten-1,4-diol, 1,2,6-Trihydroxyhexan, 1,1'-Bi-2-naphthol, Dihydroxynaphthalin, 1,1'-Methylen-di-2-naphthol, 1,2,4-Benzotriol, Biphenol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, Bis(hydroxyphenyl)methan, Katechin, 4-Chlorresorcin, 3,4-Dihydroxyhydrozimtsäure, Hydrochinon, Hydroxybenzylalkohol, Methylhydrochinon, Methyl-2,4,6-dihydroxybenzoat, Phloroglucin, Pyrogallol, Resorcin, Glucose  $\alpha$ -(1-Aminoethyl)-p-hydroxybenzylalkohol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 3-Amino-1,2-propandiol, N-(3-Aminopropyl)diethanolamin, N,N-Bis(2-hydroxyethyl)piperazin, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2'-nitrioltriethanol, 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure, 1,3-Bis(hydroxymethyl)harnstoff, 1,2-Bis(4-pyridyl)-1,2-ethandiol, N-n-Butyldiethanolamin, Diethanolamin, N-Ethylendiethanolamin, 3-Mercapto-1,2-propandiol, 3-Piperidino-1,2-propandiol, 2-(2-Pyridyl)-1,3-propandiol, Triethanolamin,  $\alpha$ -(1-Aminoethyl)-p-hydroxybenzylalkohol, 3-Amino-4-hydroxyphenylsulfon usw. Unter diesen Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern sind die im Hinblick auf die Zugänglichkeit am meisten bevorzugten Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Tetrapro- 65

pylglykoldiacrylat, Dodecapropylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythritetraacrylat, Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythritdiacyrat, Pentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Glycerintriacyrat, Diglycerindimethacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, 1,5-Pentandioldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Ethylenoxid-ad-

5 diertes Trimethylolpropantriacyrat, usw.

Als geeignete Acrylamide und Methacrylamide können genannt werden Polyacrylamide und Polymethacrylamide von Ethylendiamin, Diaminopropan, Diaminobutan, Pentamethylendiamin, Hexamethylen-bis-(2-amino-propyl)amin, Diethylentriamindiamin, Heptamethylendiamin, Octamethylendiamin, Polyaminen, die von einem oder mehreren Heteroatomen unterbrochen sind, und Ring-enhaltenden Polyaminen (z. B. Phenylendiamin, Xylendiamin,  $\beta$ -(4-Aminophenyl)ethylamin, Diaminobenzoesäure, Diaminotoluol, Diaminoanthrachinon oder

10 Diaminofluoren), sowie Methylenbisacrylamid und Methylenbismethacrylamid.

Als geeignete Allylverbindungen können genannt werden z. B. Diallylester von Dicarbonsäuren (z. B. Phthal-säure, Terephthalsäure, Sebacinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Malonsäure und Oxalsäure) und Diallylester oder Diallylamide von Disulfonsäuren (z. B. Anthrachinondisulfonsäure, Benzoldisulfonsäure, 2,5-Dihydroxy-p-benzoldisulfonsäure, Dihydroxynaphthalin-Disulfonsäure und Naphthalindisulfonsäure).

15 Als geeignete Vinyletherverbindungen können genannt werden z. B. Polyvinylether der oben erwähnten mehrwertigen Alkohole, wie z. B. Ethylenglykoldivinylether, 1,3,5-Tri- $\beta$ -vinylxyethoxybenzol, 1,3-Di- $\beta$ -vinylxyethoxybenzol, Glycerintrivinylether, usw.

Als geeignete Vinylderivate können genannt werden z. B. Divinylsuccinat, Divinyladipat, Divinylphthalat, Divinyl-terephthalat, Divinylbenzol-1,3-disulfonat, Divinylbutan-1,4-disulfonat, usw.

Als geeignete Styrolverbindungen können erwähnt werden z. B. Divinylbenzol, p-Allylstyrol, p-Isopropenstyrol usw.

Verbindungen, die zwei oder mehr verschiedene additionspolymerisierbare ungesättigte Bindungen enthalten, wie z. B. N- $\beta$ -Hydroxyethyl- $\beta$ -(methacrylamid)ethylacrylat, N,N-Bis( $\beta$ -methacryloxyethyl)acrylamid, Allylmetha-

25 crylat, usw., finden in der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt Verwendung.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt eingesetzte Substanzen sind polyfunktionelle Urethanverbindungen mit wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen, die erhalten wurden durch Umsetzung eines Reaktions-produktes von Polyolverbindungen mit wenigstens zwei Hydroxygruppen und einem leichten Überschuß an Polyisocyanatverbindung mit wenigstens zwei Isocyanatgruppen mit einer Verbindung mit wenigstens einer

30 Hydroxygruppe und wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe.

Diese polyfunktionellen Monomeren können allein oder in Kombination von zwei oder mehr eingesetzt werden und werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 90 Gewichtsprozent, insbesondere 15 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, einge-

35 Konkret Beispiele für 4,4-Bis(dialkylamino)benzophenone zur bevorzugten Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(dicyclohexylamino)benzophenon, 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon und 4,4'-Bis(dihydroxyethylamino)benzophenon.

Unter diesen ist 4,4'-Bis(diethylamino)benzophenon eine besonders bevorzugte Verbindung.

Die Menge an 4,4'-Bis(dialkylamino)benzophenon die erfindungsgemäß eingesetzt wird, liegt vorzugsweise im

40 Bereich von 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung.

Konkrete Beispiele für die aromatischen Ketone sind Benzophenon, 2-Methylbenzophenon, 3-Methylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 2-Chlorbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, 4-Brombenzophenon, 2-Carboxybenzophenon, 2-Ethoxycarbonylbenzophenon, Benzophenontetracarbonsäure oder deren Tetramethylester, 4-Methoxy-4'-dimethylaminobenzophenon, 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 4-Dimethylaminobenzophenon, 4-Dimethylaminoacetophenon, Anthrachinon, 2-tert-Butylanthrachinon, 2-Methylantrachinon, Phenanthrachinon, Xanthon, Thioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, Fluoren, Acridon, Benzoin und Benzoinether (z. B. Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinpropylether, Benzoinisopropylether und Benzoinphenylether), und Benzoyldimethylketal, wobei Benzophenon be-

50 sonders bevorzugt ist.

Das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende aromatische Keton wird in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, zugegeben. Beispiele für Lophindimere, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind z. B. diejenigen, die in den folgenden Dokumenten beschrieben sind: JP-B-45-37 377, JP-B-48-9005 (entsprechend US-PS 35 58 322), JP-B-48-38 403, (entsprechend US-PS 35 49 367), JP-B-53-12 802 (entsprechend US-PS 36 52 275), JP-B-55-34 414 (entsprechend US-PS 38 44 790), JP-A-56-35 134 (entsprechend US-PS 43 11 783 und 42 52 887), JP-A-56-139 508, JP-A-57-21 401, JP-A-57-161 742 (entsprechend US-PS 44 10 621), JP-A-58-19 315, JP-A-59-818, JP-B-59-28 329, JP-A-59-56 403, JP-A-59-74 551 (entsprechend US-PS 44 54 218), usw. Konkrete bevorzugte Beispiele schließen ein 2-(2'-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazoldimer, 2-(2'-Chlorphenyl)-4,5-di(3'-methoxyphenyl)imidazoldimer, 2-(2'-Fluorphenyl)-4,5-diphenylimidazoldimer, 2-(2'-Methoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazoldimer, 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazoldimer, usw.

Unter diesen sind 2-(2'-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazoldimer und 2-(2'-Chlorphenyl)-4,5-di(3'-methoxyphenyl)imidazoldimer besonders bevorzugt.

65 Das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Lophindimer wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,5 Gewichtsprozent bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, zugegeben.

In der vorliegenden Erfindung können übliche bekannte Photopolymerisationsinitiatoren in geeigneter Kom-

bination zusätzlich zu den obigen 4,4'-Bis(dialkylamino)benzophenon, aromatischen Keton und Lophindimer eingesetzt werden. Zum Beispiel können organische Schwefelverbindungen, Peroxide, Redoxverbindungen, Azo- und Diazoverbindungen, photoreduzierbare Farbstoffe, usw., beschrieben in J. Kosar, "Light-Sensitive Systems", Kapitel 5, usw., eingesetzt werden. Diese konventionellen bekannten Photopolymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, eingesetzt.

Die organischen Schwefelverbindungen schließen ein Di-n-Butyldisulfid, Dibenzylbisulfid, 2-Mercaptobenzotriazol, 2-Mercaptobenzoxazol, Thiophenol, Ethyltrichlormethansulfenat, 2-Mercaptobenzimidazol, usw.

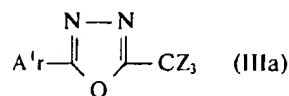
Beispiele für die Peroxide sind Di-t-Butylperoxid, Benzoylperoxid, Methyläthylketonperoxid, usw.

Die Redoxverbindungen umfassen eine Kombination aus einem Peroxid und einem Reduktionsmittel und schließen ein eine Kombination aus Eisen(II)ionen und Persulfationen und eine Kombination aus Eisen(III)ionen und Peroxid, usw.

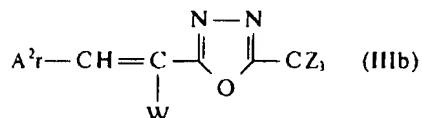
Die Azo- und Diazoverbindungen schließen ein  $\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril, 2-Azobis-2-methylbutyronitril, p-Aminodiphenylamindiazoniumsalz, usw.

Die photoreduzierbaren Farbstoffe schließen eine Rose Bengal, Erythrosin, Eosin, Acriflavin, Riboflavin, Thionin, usw.

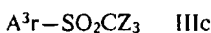
Als in der vorliegenden Erfindung zu verwendende organische Halogenverbindungen werden Verbindungen bevorzugt, die aus den Verbindungen ausgewählt werden, die in der JP-A-59-78 339 (entsprechend US-PS 45 84 260) beschrieben und durch die folgenden allgemeinen Formeln (IIIa) bis (IIIe) dargestellt sind:



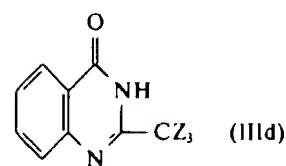
in welcher  $\text{A}^1\text{r}$  eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe darstellt und Z für ein Chloratom oder ein Bromatom steht;



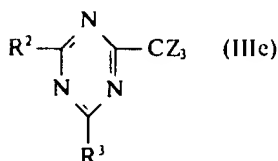
in welcher  $\text{A}^2\text{r}$  eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe darstellt, W für ein Wasserstoffatom oder eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl- oder  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{20}$ -Arylgruppe steht und Z ein Chloratom oder ein Bromatom repräsentiert;



in welcher  $\text{A}^3\text{r}$  eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe darstellt und Z für ein Chloratom oder ein Bromatom steht;



in welcher Z für ein Chloratom oder ein Bromatom steht; und



in welcher  $\text{R}^2$  für  $\text{CZ}_3$  oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder eine substituierte oder unsubstituierte Naphthylgruppe steht,  $\text{R}^3$   $\text{CZ}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}^4$ ,  $\text{N}(\text{R}^4)_2$ ,  $\text{SR}^4$ ,  $\text{OR}^4$  oder  $\text{R}^4$  repräsentiert, wobei  $\text{R}^4$   $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{20}$ -Aryl oder  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{20}$ -Alkenyl bedeutet und Z ein Chloratom oder ein Bromatom darstellt.

Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa) schließen die Verbindung ein, die in der JP-A-55-77 742 (entsprechend US-PS 42 79 982) beschrieben sind und bevorzugte Beispiele davon sind 2-Trichlormethyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol, 2-Trichlormethyl-5-(4-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol, 2-Trichlormethyl-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol, 2-Trichlormethyl-5-(2-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol, 2-Tribrommethyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol, 2-Tribrommethyl-5-(2-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol, usw., wobei 2-Trichlormethyl-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol und

2-Trichlormethyl-5-(4-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol besonders bevorzugt sind.

Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (IIIb) dargestellt werden, schließen die Verbindungen ein, die in der JP-A-54-74 728 beschrieben sind und bevorzugte Beispiele davon sind 2-Trichlormethyl-5-styryl-1,3,4-oxadiazol, 2-Trichlormethyl-5-(4-chlorstyryl)-1,3,4-oxadiazol, 2-Trichlormethyl-5-(4-methoxystyryl)-1,3,4-oxadiazol, 2-Trichlormethyl-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol, 2-Trichlormethyl-5-(4-n-butoxystyryl)-1,3,4-oxadiazol und 2-Tribrommethyl-5-styryl-1,3,4-oxadiazol. Unter diesen Verbindungen sind 2-Trichlormethyl-5-(4-chlorstyryl)-1,3,4-oxadiazol und 2-Trichlormethyl-5-(4-n-butoxystyryl)-1,3,4-oxadiazol besonders bevorzugt.

Konkrete Beispiele für Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (IIIc) dargestellt werden, sind Phenyltribrommethylsulfon, p-Nitrophenyltribrommethylsulfon und p-Chlorphenyltribrommethylsulfon, wobei Phenyltribrommethylsulfon besonders bevorzugt ist.

Konkrete Beispiele für Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (IIId) dargestellt werden, schließen 2-Trichlormethylchinazolinon und 2-Tribrommethylchinazolinon ein, wobei 2-Trichlormethylchinazolinon besonders bevorzugt ist.

Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (IIIe) dargestellt werden, sind die Verbindungen, die in der JP-A-54-74 887 (entsprechend US-PS 42 39 850) beschrieben sind und konkrete Beispiele dafür sind 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin und 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, wobei 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin und 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin besonders bevorzugt sind.

Weitere Beispiele für organische Halogenverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, halogenierte Alkoholverbindungen, halogenierte Carbonylverbindungen, halogenierte Etherverbindungen, halogenierte Esterverbindungen und halogenierte Amidverbindungen.

Beispiele für halogenierte Kohlenwasserstoffe sind Tetrabromkohlenstoff, Iodoform, 1,2-Dibromethan, 1,1,2,2-Tetrabromethan, 1,1-Bis(p-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan, 1,2-Dibrom-1,1,2-trichlorethan, 1,2,3-Tribrompropan, 1-Brom-4-chlorbutan, 1,2,3,4-Tetrabrombutan, Tetrachlorcyclopropan, Hexachlorcyclopentadien, Dibromcyclohexan usw.

Beispiele für halogenierte Alkoholverbindungen sind 2,2,2-Trichlorethanol, Tribrommethanol, 1,3-Dichlor-2-propanol, 1,1,1-Trichlor-2-propanol, Di(iodhexamethylen)aminoisopropanol, Tribrom-tert-butylalkohol, 2,2,3-Trichlorbutan-1,4-diol, usw.

Beispiele für halogenierte Carbonylverbindungen sind 1,1-Dichloraceton, 1,3-Dichloraceton, Hexachloraceton, Hexabromaceton, 1,1,3,3-Tetrachloraceton, 1,1,1-Trichloraceton, 3,4-Dibrom-2-butanon, 1,4-Dichlor-2-butanon, Dibromcyclohexanon usw.

Beispiele für halogenierte Etherverbindungen sind 2-Bromethylmethylether, 2-Bromethylethylether, Di(2-bromethyl)ether, 1,2-Dichlorethylether usw.

Die halogenierten Esterverbindungen können Ester von halogenierten Carbonsäuren, halogenierte Ester von Carbonsäuren oder halogenierte Ester von halogenierten Carbonsäuren sein. Beispiele für diese Ester sind Bromethylacetat, Ethyltrichloracetat, Trichlorethyltrichloracetat, Homo- und Copolymere von 2,3-Dibrompropylacrylat, Trichlorethyltribrompropionat, Ethyl- $\alpha,\beta$ -dichloracrylat, usw.

Beispiele für halogenierte Amidverbindungen sind Chloracetamid, Bromacetamid, Dichloracetamid, Trichloracetamid, Tribromacetamid, Trichlorethyltrichloracetamid, 2-Bromisopropionamid, 2,2,2-Trichlorpropionamid, N-Chlorsuccinimid, N-Bromsuccinimid, usw.

Unter den organischen Halogenverbindungen werden diejenigen bevorzugt, die ein oder mehr Halogenatom an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, wobei die Verbindungen, die drei Halogenatome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, besonders bevorzugt sind. Die organischen Halogenverbindungen können allein oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden.

Unter den organischen Halogenverbindungen sind Tribrommethylphenylsulfon und 2,4-Bis(trichlormethyl)-6-phenyltriazol besonders bevorzugt.

Die in der vorliegenden Erfindung zu verwendenden organischen Halogenverbindungen werden vorzugsweise in Mengen von 0,001 Gewichtsprozent bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere 0,005 Gewichtsprozent bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, eingesetzt.

Der erfindungsgemäße photopolymerisierbaren Zusammensetzung wird weiterhin vorzugsweise ein thermischer Polymerisationsinitiator zugesetzt. Beispiele für thermische Polymerisationsinhibitoren sind p-Methoxyphenol, Hydrochinon, Alkyl- oder Aryl-substituierte Hydrochinone, t-Butylcatechin, Pyrogallol, Kupfer(I)chlorid, Chloranil, Naphthylamin,  $\beta$ -Naphthol, 2,6-Di-t-butyl-p-kresol, Pyridin, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, p-Toluolindin, Methylenblau, organisches Kupfer, Methylsalicylat, usw. Diese thermischen Polymerisationsinhibitoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das polyfunktionelle Monomere, eingesetzt.

Um die Filmeigenschaften zu regulieren, kann der Zusammensetzung ein Weichmacher zugesetzt werden. Typische Beispiele dafür sind Phthalsäureester (z. B. Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Dioctylphthalat, Octylcaprylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Diisodecylphthalat, Diarylphtalate), Glykolester (z. B. Dimethylglykolphthalat, Ethylphthalylethylglykolat, Methylphthalylethylglykolat, Butylphthalylbutylglykolat, Dicaprylsäureester von Triethylenglykol, usw.), Phosphorsäureester (z. B. Tricresylphosphat und Triphenylphosphat), Ester von zweibasigen aliphatischen Säuren (z. B. Diisobutyladipat, Dioctyladipat, Dimethylsebacat, Dibutylsebacat und Dibutylmaleat), Amide (z. B. Benzolsulfonamid, p-Toluolsulfonamid und N-n-Butylacetamid), Triethylcitrat, Triacetylster von Glycerin, Butyllaurat, usw. Unter diesen wird p-Toluolsulfonamid besonders bevorzugt.

Typische Beispiele für Leukofarbstoffe zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind Aminotriaryl-methane (z. B. Tris(p-dimethylaminophenyl)methan (Leukokristallviolett), Tris(p-diethylaminophenyl)methan, Tris(p-dimethylamino-o-methylphenyl)methan, Tris(p-diethylamino-o-methylphenyl)methan, Bis(p-dibutylaminophenyl)-[p-(2-cyanoethyl)-methylaminophenyl]methan, Bis(p-dimethylaminophenyl)-2-chinolylmethan, Tris(p-dipropylaminophenyl)methan, etc.), Aminoxanthene (z. B. 3,6-Bis(diethylamino)-9-phenylxanthen und 3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-9-(o-chlorphenyl)xanthen), Aminothioxanthene (z. B. 3,6-Bis(diethylamino)-9-(o-ethoxycarbonylphenyl)-thioxanthen, und 3,6-Bis(dimethylamino)thioxanthen), Amino-9,10-dihydroacridin (z. B. 3,6-Bis(diethylamino)-9,10-dihydro-9-phenylacridin und 3,6-Bis(benzylamino)-9,10-dihydro-9-methylacridin), Aminophenoxazine (z. B. 3,7-Bis(diethylamino)phenoxazin), Aminophenothiazine (z. B. 3,7-Bis(ethylamino)phenothiazin), Aminodihydrophenazine (z. B. 3,7-Bis(diethylamino)-5-hexyl-5,10-dihydrophenazin), Aminophenylmethane (z. B. Bis(p-dimethylaminophenyl)anilinomethan, 4-Amino-4'-methylaminodiphenylamin), Aminohydrozimtsäuren (z. B. Methyl-4-amino- $\alpha,\beta$ -dicyanohydrocinnamat), Hydrazine (z. B. 1-(2-Naphthyl)-2-phenylhydrazin), Amino-2,3-dihydroanthrachinone (z. B. 1,4-Bis(ethylamino)-2,3-dihydroanthrachinon), Phenethyl-aniline (z. B. N,N-Diethyl-p-phenethylanilin), Acylderivate von Leukofarbstoffen, die eine basische NH-Gruppe enthalten (z. B. 10-Acetyl-3,7-bis(dimethylamino)phenothiazin), leukoartige Verbindungen, die keinen oxidierbaren Wasserstoff aufweisen, aber zu gefärbten Verbindungen oxidiert werden können (z. B. Tris(4-diethylamino-o-tolyl)ethoxycarbonylmethan), leukoindigoide Farbstoffe, organische Amine, die zu gefärbten Formen oxidiert werden können, wie beschrieben in US-PS 30 42 515 und 30 42 517 (typische Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind 4,4'-Ethylendiamin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, 4,4'-Methylendiamintriphenylamin und N-Vinylcarbazol). Unter diesen Substanzen ist Leukokristallviolett besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Leukofarbstoffe werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,05 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, eingesetzt.

In der vorliegenden Erfindung können Farbstoffe eingesetzt werden, um die photopolymerisierbare Zusammensetzung anzufärben oder ihr Lagerstabilität zu verleihen. Beispiele für geeignete Farbstoffe sind Brillantgrünsulfat, Eosin, Ethylviolett, Erythrosin B, Methylgrün, Kristallviolett, basisches Fuchsin, Phenolphthalein, 1,3-Diphenyltriazin, Alizarin Rot S, Thymolphthalein, Methylviolett 2 B, Chinaldinrot, Rose Bengal, Metanilgelb, Thymolsulfophthalein, Xylenolblau, Methylorange, Orange IV, Diphenylthiocarbazon, 2,7-Dichlorfluorescein, Paramethylrot, Congorot, Benzopurpurin 4 B,  $\alpha$ -Naphthylrot, Nilblau A, Phenacetarin, Methylviolett, Malachitgrün-oxalat, Parafuchsin, Ölblau Nr. 603 (hergestellt von Orient Kagaku Kogyo), Rhodamin B, Rhodamin 6 G, etc.

Unter diesen Farbstoffen wird Malachitgrün-oxalat besonders bevorzugt.

In der vorliegenden Erfindung können zum Zwecke der Verbesserung der Haftung sogenannte haftungsfördernde Mittel, die auf diesem Gebiet bekannt sind, eingesetzt werden. Beispiele für diese Verbindungen sind z. B. beschrieben in JP-B-50-9177 (entsprechend US-PS 36 22 334), JP-B-54-5292 (entsprechend US-PS 38 73 316), JP-B-55-22 481, JP-A-51-64 919, JP-A-51-64 920 (entsprechend US-PS 42 33 395), JP-A-50-63 087, JP-A-52-2724 (entsprechend US-PS 41 97 132), JP-A-53-702, JP-A-53-124 541, JP-A-53-124 594, JP-A-54-133 585, JP-A-54-133 586, JP-A-55-65 947, JP-B-57-46 053, JP-B-57-46 054, JP-A-56-11 904, JP-B-57-21 697 (entsprechend US-PS 43 20 189), JP-A-56-75 642, JP-A-56-67 844, JP-B-57-40 500, JP-A-56-99 202, JP-A-56-100 803, JP-A-57-60 327, JP-A-57-62 047, DE-AS 24 48 850, US-PS 46 29 679, JP-B-57-49 894, JP-A-57-148 392, JP-A-57-192 946, JP-A-58-100 844, JP-A-59-113 432 (entsprechend US-PS 45 72 888), JP-A-59-125 725, JP-A-59-125 726, JP-A-59-125 727, JP-A-59-125 728, JP-A-59-152 439, JP-A-59-154 440, JP-A-59-154 441, JP-A-59-165 051, JP-A-60-12 543 (entsprechend US-PS 45 43 318), JP-A-60-12 544 (entsprechend US-PS 45 43 318), JP-A-60-135 931, JP-A-60-138 540, JP-A-60-146 233, JP-A-61-4038, JP-A-61-6644, JP-A-61-6646, JP-A-61-166 541 (entsprechend US-PS 47 41 987), JP-A-61-172 139 (entsprechend US-PS 46 57 942), JP-A-61-189 952, JP-A-61-190 330, JP-A-61-198 146, JP-A-61-223 836, JP-A-61-282 835 (entsprechend US-PS 47 56 994), JP-A-61-360 237, JP-A-62-91 935, JP-A-62-96 939, JP-A-62-180 354, JP-A-62-180 355, JP-A-62-180 356, JP-A-62-180 357, JP-A-62-181 303, JP-A-62-208 042, JP-A-62-240 950 (entsprechend US-PS 46 93 959), JP-A-62-277 405, JP-A-62-286 035, JP-A-62-290 702, JP-B-63-13 526 (entsprechend US-PS 42 68 610), JP-A-63-24 243 (entsprechend US-PS 46 80 249 und 47 10 262), JP-A-63-57 622 und JP-A-63-61 241.

Insbesondere genannt werden können Benzimidazol, Benzoxazol, Benzothiazol, 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 3-Morpholinomethyl-1-phenyltriazol-2-thion, 3-Morpholinomethyl-5-phenyl-oxadiazol-2-thion, 5-Amino-3-morpholinomethyl-thiadiazol-2-thion, 2-Mercapto-5-methylthiothiadiazol und dergleichen, wobei 3-Morpholinomethyl-2-phenyltriazol-2-thion besonders bevorzugt ist.

Im allgemeinen wird die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung so verwendet, daß sie in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert wird, und die resultierende Beschichtungslösung wird mit einem geeigneten Verfahren auf einen Schichtträger aufgetragen und getrocknet und gegebenenfalls wird darauf ein Schutzfilm vorgesehen, um ein Bild erzeugendes Material herzustellen.

Als Lösungsmittel für die Beschichtungslösung können als Beispiele genannt werden Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek-Butanol und n-Hexanol), Ketone (z. B. Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und Diisobutylketon), Ester (z. B. Ethylacetat, Butylacetat, n-Amylacetat, Methylformat, Ethylpropionat, Dimethylphthalat und Ethylbenzoat), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol, Xylol, Benzol und Ethylbenzol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Methylenechlorid und Monochlorbenzol), Ether (z. B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether und 1-Methoxy-2-propanol), Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, usw.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung kann auf einen verwendeten Schichtträger aufgetragen werden und gegebenenfalls wird auf der Schicht aus der photopolymerisierbaren Zusammensetzung ein Schutzfilm vorgesehen. Geeignete Schutzschichten können ausgewählt werden aus denjenigen, die zur

Verwendung als Träger für Papiere beschrieben sind (z. B. mit Polyethylen, Polypropylen oder dergleichen laminiertes Papier). Die Dicke der Schutzschicht liegt im allgemeinen bei 5 bis 100 µm, insbesondere bei 10 bis 50 µm. In dieser Situation ist es erforderlich, die Adhäsionskraft A zwischen der Schicht aus der photopolymerisierbaren Zusammensetzung und dem Schichtträger so einzustellen, daß sie größer ist als die Adhäsionskraft B zwischen der Schicht aus der photopolymerisierbaren Zusammensetzung und dem Schutzfilm (d. h.  $A > B$ ). Konkrete Beispiele für Kombinationen aus Schichtträger und Schutzfilm sind Polyethylenterephthalat/Polypropylen, Polyethylenterephthalat/Polyethylen, Polyamid (Nylon 6)/Polyethylen, Polyvinylchlorid/Cellophan, Polyimid/Polypropylen, usw.

Die als Schichtträger zu verwendenden Materialien sollten eine gute Lichtdurchlässigkeit und eine gleichmäßige Oberfläche aufweisen. Insbesondere können verschiedene Kunststofffilme eingesetzt werden, wie z. B. Filme aus Polyethylenterephthalat, Polypropylen, Polyethylen, Cellulosetriacetat, Cellulosediacetat, Polyalkyl(meth)acrylat, Poly(meth)acrylat-Copolymer, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohol, Polycarbonat, Polystyrol, Cellophan, Polyvinylidenchlorid-Copolymer, Polyamid, Polyimid, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer, Polytetrafluorethylen, Polytetrafluorethylen, usw. Ein Verbundmaterial, das aus zwei oder mehr dieser Filme aufgebaut ist, kann ebenfalls Verwendung finden.

Der zu verwendende Schichtträger hat im allgemeinen eine Dicke von 5 bis 150 µm, vorzugsweise 10 bis 50 µm, jedoch können Filme mit einer Dicke außerhalb der oben angegebenen Bereiche ebenfalls eingesetzt werden.

Die Dicke der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die auf dem Schichtträger vorgesehen werden soll, sollte dafür ausreichen, daß das letztendlich gebildete Bild die gewünschten Funktionen erfüllen kann, aber liegt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 100 µm, vorzugsweise 10 bis 80 µm.

Abgesehen davon, daß man, wie oben beschrieben, unterschiedliche Filme als Schichtträger und Schutzfilm auswählt, um die obige Beziehung der Adhäsionskräfte zu verwirklichen, kann man zu diesem Zweck auch wenigstens einen dieser Filme (Schichtträger oder Schutzfilm) einer Oberflächenbehandlung unterziehen. Die Oberflächenbehandlung des Schichtträgers wird im allgemeinen durchgeführt, um die Haftung an der Schicht aus der photopolymerisierbaren Zusammensetzung zu verbessern. Eine derartige Oberflächenbehandlung wird durchgeführt durch Vorsehen einer Unterschicht (subbing layer) oder durch Durchführung einer Coronaentladungsbehandlung, Flammbehandlung, Ultraviolettlichtbestrahlung, Hochfrequenzanwendung, Glühentladungsbestrahlung, aktinischer Plasmabestrahlung, Laserbestrahlung, usw.

Die Oberflächenbehandlung des Schutzfilmes wird im allgemeinen durchgeführt, um (im Gegensatz zum Fall der Oberflächenbehandlung des Schichtträgers) die Haftung an der Schicht aus der photopolymerisierbaren Zusammensetzung zu verringern. Sie wird z. B. durchgeführt, indem man eine Unterschicht aus Polyorganosiloxan, fluoriertem Polyolefin, Polyfluorethylen oder dergleichen vorsieht.

Die Trocknung nach der Beschichtung mit der photopolymerisierbaren Zusammensetzung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 30 bis 150°C, insbesondere 50 bis 120°C, 1 bis 30 Minuten lang durchgeführt.

Wenn das obige Bild erzeugende Material einen Schutzfilm aufweist, wird der Schutzfilm abgezogen, um die Oberfläche der Schicht aus der photopolymerisierbaren Zusammensetzung bloßzulegen, und die Oberfläche wird auf eine gewünschte und gereinigte Oberfläche einer Unterlage (base board) unter Druck laminiert.

Als Unterlage können in Abhängigkeit von der Endverwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verschiedene Materialien Verwendung finden. Zum Beispiel können Plastikfilme mit einer von der für den Schichtträger verwendeten Haftung unterschiedlichen Haftung, Papier, Holz, Metallplatten, Glasplatten, usw. eingesetzt werden. Wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Resist zur Herstellung gedruckter Schaltungen eingesetzt wird, ist eine gedruckte Schaltungsunterlage z. B. eine Kunststoffplatte, auf der ein dünner Film aus einem Metall, wie z. B. Kupfer, Aluminium oder Silber, auflaminiert oder plattiert ist, oder eine Kunststoffplatte mit durchgehenden Löchern (Löcher, die durch die Plastikplatte hindurchgehen), die auf der inneren Oberfläche dieser durchgehenden Löcher einen wie oben beschriebenen laminierten oder plattierten dünnen Metallfilm aufweist, oder es wird eine Unterlage, die einen dünnen Kunststoffilm, auf dem ein dünner Metallfilm vakuumabgeschieden oder aufplattiert ist, umfaßt, eingesetzt. Wenn die erfindungsgemäße Zusammensetzung für Druckplatten verwendet wird, werden Aluminiumplatten, Kunststofffilme mit darauf vorgesehener Aluminiumschicht und dergleichen verwendet. In diesem Fall wird die Oberfläche des Metalls (z. B. Aluminium) vorzugsweise einer Silicatbehandlung, einer anodisierenden Behandlung oder dergleichen unterzogen.

Die Laminierung der Schicht aus der photopolymerisierbaren Zusammensetzung mit diesen Unterlagen kann bei Raumtemperatur (15 bis 30°C) oder unter Erhitzen (30 bis 180°C) durchgeführt werden, wobei Temperaturen von 80 bis 140°C besonders bevorzugt werden.

Die lichtempfindliche Schicht und der Schichtträger, die so auf die Unterlage laminiert wurden, werden dann durch den transparenten Schichtträger und im allgemeinen durch eine Originalmaske bildweise belichtet. Als Lichtquelle wird eine Lichtquelle verwendet, die elektromagnetische Wellen emittiert, die durch den transparenten Schichtträger hindurchtreten können und den Photopolymerisationsinitiator aktivieren und die eine Wellenlänge von 310 bis 700 nm, bevorzugter ultraviolettes Licht im Wellenlängenbereich von 350 bis 500 nm, aufweisen. Zum Beispiel können für die Belichtung Hochdruck-Quecksilberlampen, Xenonlampen, Kohlenstoffbogenlampen, Wolframhalogenlampen, Fluoreszenzlampen für Kopiergeräte, usw. verwendet werden. Zusätzlich dazu können auch Laserlicht, Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen, usw. für die Belichtung Verwendung finden.

Nach der bildweisen Belichtung wird der transparente Schichtträger entfernt und die nicht belichteten Teile werden mit Hilfe einer Entwicklungslösung, wie z. B. einem organischen Lösungsmittel, einer wäßrigen alkalischen Lösung, die ein organisches Lösungsmittel enthält, einer wäßrigen alkalischen Lösung, oder dergleichen, weggelöst, um auf der Unterlage ein lichtgehärtetes Bild zu erhalten.

Nach der Bilderzeugung können in Abhängigkeit von den konkreten Anforderungen weitere Verfahrensschritte angefügt werden. Wenn z. B. eine gedruckte Schalttafel hergestellt werden soll, kann das freigelegte

Metall unter Verwendung einer bekannten Ätzlösung, wie z. B. einer wäßrigen Lösung von Kupferchlorid oder Eisen(III)chlorid, geätzt werden, oder es kann eine Plattierung auf dem freigelegten Metall durchgeführt werden, indem man eine bekannte Plattierungslösung, wie z. B. eine Lösung von Kupferpyrophosphat oder Kupfersulfat, einsetzt.

Zusätzlich dazu kann ein Photoresist hergestellt werden, indem man unter Verwendung einer Schleuder, eines Schleuderapparats oder dergleichen eine Lösung der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung in einem bereits erwähnten Lösungsmittel direkt auf eine Unterlage aufträgt und die aufgetragene Lösung trocknet.

Die photopolymerisierbare Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eignet sich besonders zur Herstellung von gedruckten Schalttafeln und kann weiter für viele andere Zwecke verwendet werden, z. B. für die Herstellung von lithographischen oder Kopierpreßdruckplatten, die Herstellung von Reliefs, das optische Kopieren von photographischen Bildern, usw.

Die vorliegende Erfindung wird nun in näheren Einzelheiten unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele erläutert, wobei diese Beispiele aber nicht als Beschränkung der vorliegenden Erfindung aufgefaßt werden dürfen. Soweit nicht anderes angegeben, beziehen sich Teile auf das Gewicht.

#### Beispiel 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele 1 bis 7

Die folgenden Materialien wurden vermischt, um eine gleichförmige Lösung (im folgenden als Stammflüssigkeit bezeichnet) herzustellen.

35 Gew.-% Lösung von	42,9 Teile
Methylmethacrylat/Methacrylsäure/2-Ethylhexylmethacrylat/Benzylmethacrylat-Copolymer (molares Verhältnis = 55/28,8/11,7/4,5; Gewichtsmittel des Molekulargewichts: 90.000) Lösungsmittel:	
Methylethylketone/1-Methoxy-2-propanol = 2/1 (Gew./Gew.)	
Polypropylenglykoldiacrylat (durchschnittliches Molekulargewicht: 822)	6,5 Teile
Tetraethylenglykoldimethacrylat	1,5 Teile
p-Toluolsulfonamid	0,5 Teil
Malachitgrünnoxalat (1%ige methanolische Lösung)	1,625 Teile
3-Morpholinomethyl-1-phenyl-triazol-2-thion	0,01 Teil

Zu der wie oben beschriebenen Stammflüssigkeit wurden gegeben 4,4'-Bis(diehtylamino)benzophenon, Benzophenon, Phenyltribrommethylsulfon, 2-(2'-Chlorphenyl)-4,5-diphenylimidazoldimer, Leukokristallviolett oder eine Verbindung, die durch die Formeln (1) oder (2) dargestellt wird, in Mengen wie in Tabelle 1 für die Beispiele 1 bis 4 und die Vergleichsbeispiele 1 bis 7 aufgeführt. Nach weiterem Rühren zum Zwecke der Auflösung wurde jede der Beschichtungslösungen auf einen 23 µm dicken Versuchsschichtträger aus Polyethylenterephthalat aufgetragen und 2 Minuten bei 100°C getrocknet, um lichtempfindliche Materialien mit einer 40 µm dicken lichtempfindlichen Schicht zu erhalten. Jedes dieser lichtempfindlichen Materialien wurde bei 105°C auf eine gereinigte Kupfer-laminierte Platte (Unterlage) laminiert, dann durch einen von zwei Arten von Negativoriginalen mit den unten beschriebenen Eigenschaften mit variierender Lichtstärke unter Verwendung einer 3 kW-Ultrahochdruck-Quecksilberlampe (HMW-532D, hergestellt von ORC) belichtet.

Negativ A: Linienbreite/Freiraumbreite (L/S) = 1/1; Linienbreite = 30 µm bis 100 µm (10 µm-Stufe; pro Breite 5 Linien) Negativ B: L/S = 1/3; im übrigen identisch mit Negativ A.

Um die Empfindlichkeit zu beurteilen, wurde weiterhin ein Stufenkeil (Fuji Step Guide P) mit einer Dichtestufendifferenz von 0,15 auf beiden Originalen angebracht.

15 Minuten nach der Belichtung wurde 40 Sekunden lang eine Sprühentwicklung unter Verwendung einer 1%igen wäßrigen Natriumcarbonatlösung (30°C) durchgeführt (Sprühdruck: 2 kg/cm<sup>2</sup>), gefolgt von einem Waschschrift mit Wasser von 20°C (40 Sekunden). Die so erhaltenen Resistmuster, die den Originalen A und B entsprachen, wurden unter einem optischen Mikroskop untersucht. Die Beurteilung wurde wie folgt durchgeführt.

#### Maximale Auflösungskraft

Zuerst wurden die Muster untersucht, die erhalten wurden durch Belichten mit 40 mJ/cm<sup>2</sup> durch das Negativ A. Die Breite der dünnsten Linien (Auflösungskraft), die keine Delaminierung der fünf Linien erlitten hatten oder vollkommen frei von nicht-entwickelten Teilen waren, wurde aufgezeichnet. Dann wurde wiederholt mit zunehmender Lichtmenge in Intervallen von 20 mJ/cm<sup>2</sup> belichtet und die Auflösungskraft einer jeden Probe wurde auf dieselbe Art und Weise aufgezeichnet. Im allgemeinen neigen Resistmuster dazu, in Bereichen mit geringer Belichtung zu delaminieren und deshalb können in diesem Belichtungsbereich keine Bilder mit geringer Linienbreite erhalten werden. Andererseits ist in stark belichteten Bereichen mit einer Verstopfung des Raums zwischen den Linien zu rechnen, wobei diese Tendenz mit abnehmender Linienbreite zunimmt. Deshalb hat die Auflösungskraft ein Minimum. Von den Werten für die Auflösungskraft, die in der oben beschriebenen Art und Weise erhalten wurden oder den entsprechenden Belichtungsmengen wird hier der kleinste Wert als die

maximale Auflösungskraft definiert.

#### Empfindlichkeit

- 5 Die Zahl der klaren Stufen in dem Muster des Stufenkeils, die durch Belichten mit 100 mJ erhalten wurde, wurde als Maß für die Empfindlichkeit genommen. Demnach bedeutet eine größere Stufenzahl eine höhere Empfindlichkeit.

#### Haftung

- 10 Ein Muster für das Original B mit einer Belichtungsmenge, die zur maximalen Auflösungskraft führt, wurde untersucht, um die dünnste Linie zu bestimmen, die noch keine Delaminierung erfahren hatte.

#### Tenting-Filmfestigkeit

- 15 Ein lichtempfindlicher Beschichtungsfilm wurde auf beide Seiten einer Unterlage, die durchgehende Löcher mit einem Durchmesser von 6 mm (200 Löcher) aufwies, auflaminiert, dann ganzflächig mit einer Belichtungs-  
menge, die die maximale Auflösungskraft ergibt, belichtet und daraufhin unter Bildung von Tenting-Filmen unter  
den schon erwähnten Bedingungen entwickelt. Dann wurde eine wäßrige Lösung von Kupferchlorid darüberger-  
20 sprüht (35 Be; 45°C; 2,5 kg/cm<sup>2</sup>, 4 Minuten), gefolgt von einem Besprühen mit Wasser (18°C, 2 kg/cm<sup>2</sup>, 3  
Minuten). Nach der zweimaligen Wiederholung dieser Prozedur wurde das Verhältnis von gebrochenen Ten-  
ting-Filmen aufgezeichnet.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

25

30

35

40

45

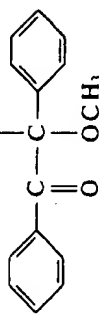
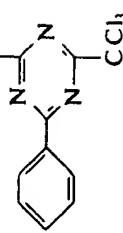
50

55

60

65

Tabelle I

Beispiel Nr.	4,4'-Bis-(diethyl-amino)-phenon (Teile)	2-(2'-Chlor-phenyl)-imidazol-dimer (Teile)	Aromatisches Keton Benzo-phenon (Teile)	Organische Halogenverbindung Phenyl-tribrom-methyl-sulfon (Teile)	Verbindung der Formel (2) (Teile)	Leuko-kristall-violett (Teile)	Maximale Auflösungs-kraft ( $\mu\text{m}$ )	Haftung ( $\mu\text{m}$ )	Empfind-lichkeit (Stufen)	Ver-hältnis der gebro-chenen Filme (%)	Bemerkungen
1	0,04	0,5	1,0	0,05	—	0,01	40	30	9	0,05	Verbindung der Formel (1)
2	0,04	0,5	—	0,05	—	0,01	40	30	9	0,05	
3	0,04	0,5	1,0	—	0,1	0,01	40	30	10	0	
4	0,04	0,25	1,0	0,15	—	0,20	40	40	9	0,10	
Vergleichs-beispiel 1	0,04	—	1,0	—	—	0,20	60	80	8	100	Verbindung der Formel (2)
2	0,04	—	—	0,5	—	0,20	50	50	5	10,5	
3	0,04	1,0	—	—	—	0,20	50	30	8	0,50	
4	0,04	—	1,0	0,5	—	0,20	50	60	9	4,5	
5	0,04	0,5	—	0,05	—	0,20	40	40	8	0,93	
6	0,04	0,5	1,0	0,05	—	—	40	40	7	2,6	
7	—	0,5	1,0	0,05	—	0,20	50	30	6	0,22	

Wie sich aus den Ergebnissen klar ableiten läßt, führt die erfindungsgemäße Kombination von Photopolymerisationsinitiatorsystem, organischer Halogenverbindung und Leukofarbstoff zu merklich verbesserter Auflösungskraft und Haftung, wobei auch das Verhältnis der gebrochenen Tinting-Filme stark vermindert wird. Zusätzlich zeigen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen den Vorteil einer verbesserten Empfindlichkeit.

#### Beispiele 5 und 6 und Vergleichsbeispiel 8

40 µm dicke lichtempfindliche Beschichtungsfilme wurden auf dieselbe Art und Weise wie in den Beispielen 1 bis 4 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 erhalten, mit der Ausnahme, daß die in Tabelle 2 gezeigten Verbindungen als Photopolymerisationsinitiatorsysteme zu der obigen Stammflüssigkeit gegeben wurden.

Jeder der Filme wurde mit einer Belichtungsstärke von 100 mJ/cm<sup>2</sup> unter Verwendung der obigen Ultrahochdruck-Quecksilberlampe belichtet. Nach 3 Minuten wurde die Absorption bei 590 nm gemessen, und zwar unter Verwendung eines Spektrosenitometers für UV und sichtbares Licht (Shimazu Graphiccode UV-240). Die Ausdrückdichte, ΔD, wurde bestimmt, indem man von der wie oben gemessenen Absorption nach der Belichtung die Absorption substrahierte, die man bei der Messung der Absorption des Beschichtungsfilms vor der Belichtung auf dieselbe Art und Weise erhalten hatte. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	4,4'-Bis-(diethylamino)-benzophenon	2-(2'-Chlorphenyl)-4,5-diphenyl-imidazoldimer	Benzophenon	Phenyl-tribrom-ethylsulfon	Leuko-kristall-violett	D
	(Teile)	(Teile)	(Teile)	(Teile)	(Teile)	
5	0,04	0,5	1,0	0,05	0,20	0,90
6	0,04	0,5	1,0	0,10	0,20	1,35
Vergleichsbeispiel 8	0,04	1,0	—	—	0,20	0,55

Aus den obigen Ergebnissen ist klar zu entnehmen, daß die erfindungsgemäße Kombination aus einem Photopolymerisationsinitiatorsystem, einer organischen Halogenverbindung und einem Leukofarbstoff die Ausdrückeffizienz merklich verbessern kann.

#### Patentansprüche

1. Photopolmerisierbare Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält:  
ein thermoplastisches polymeres Bindemittel;  
eine nicht-gasförmige ethylenisch ungesättigte Verbindung;  
ein Photopolymerisationsinitiatorsystem, umfassend 4,4'-Bis(dialkylamino)benzophenon, aromatisches Keton und Lophindimer;  
eine organische Halogenverbindung; und  
einen Leukofarbstoff.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische polymere Bindemittel ein Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 2 000 000 aufweist.
3. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische polymere Bindemittel in einer Menge von 5 bis 95 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der Zusammensetzung, vorhanden ist.
4. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-gasförmige ethylenisch ungesättigte Verbindung eine Verbindung ist, die wenigstens zwei endständige ungesättigte Gruppen besitzt und durch Bestrahlung mit aktinischer Strahlung photopolymerisiert werden kann.
5. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-gasförmige ethylenisch ungesättigte Verbindung in einer Menge von 5 bis 90 Gewichtsprozent vorhanden ist.
6. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das 4,4'-Bis(dialkylamino)benzophenon in einer Menge von 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der Zusammensetzung, vorhanden ist, daß das aromatische Keton in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der Zusammensetzung, anwesend ist und daß das Lophindimer in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der Zusammensetzung, eingesetzt wird.
7. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das 4,4'-Bis(dialkylamino)benzophenon in einer Menge von 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der Zusammensetzung, vorhanden ist, das aromatische Keton in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der Zusammensetzung, anwesend ist und daß das Lophindimer in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der Zusammensetzung, eingesetzt wird.
8. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Halogenverbindung in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten

der Zusammensetzung, anwesend ist.

9. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Halogenverbindung in einer Menge von 0,005 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der Zusammensetzung, anwesend ist.

10. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Halogenverbindung eine Verbindung mit 3 an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Halogenatomen ist.

11. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Halogenverbindung ausgewählt ist aus Tribrommethylphenylsulfon und 2,4-Bis(trichlormethyl)-6-phenyltriazol.

12. Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukofarbstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die festen Komponenten der Zusammensetzung, vorhanden sind.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**